

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Toshiaki ONO, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **June 20, 2001**

For: **METHOD OF MANUFACTURING EPITAXIAL WAFER AND METHOD OF
PRODUCING SINGLE CRYSTAL AS MATERIAL THEREFOR**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

June 20, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2000-188176, filed June 22, 2000

Japanese Appln. No. 2000-190631, filed June 26, 2000

In support of these claims, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of these applications be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI
MCLELAND & NAUGHTON, LLP



Stephen G. Adrian
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: 010789
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
SGA/ll



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1040 U.S. PTO
09/883922
06/20/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 6月22日

出願番号

Application Number:

特願2000-188176

出願人

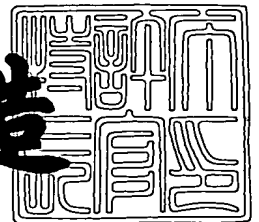
Applicant(s):

住友金属工業株式会社

2001年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3032838

【書類名】 特許願

【整理番号】 D0170KP770

【あて先】 特許庁長官

【国際特許分類】 C30B 15/04

【発明の名称】 シリコン単結晶の製造方法およびエピタキシャル
ウェーハの製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 佐賀県杵島郡江北町上小田 2 2 0 1
 住友金属工業株式会社シチックス事業本部内

 【氏名】 小野 敏昭

【発明者】

 【住所又は居所】 佐賀県杵島郡江北町上小田 2 2 0 1
 住友金属工業株式会社シチックス事業本部内

 【氏名】 田中 忠美

【発明者】

 【住所又は居所】 佐賀県杵島郡江北町上小田 2 2 0 1
 住友金属工業株式会社シチックス事業本部内

 【氏名】 浅山 英一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002118

 【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103481

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 森 道雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100083585

 【弁理士】

【氏名又は名称】 穂上 照忠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038667

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723705

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン単結晶の製造方法およびエピタキシャルウェーハの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チョクラルスキー法によって窒素が $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ の範囲でドーピングされたシリコン単結晶の製造方法であって、前記単結晶が $1150^\circ\text{C} \sim 1020^\circ\text{C}$ である温度範囲での冷却速度を 2.7°C/min 以上とすることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項 2】

チョクラルスキー法によって窒素が $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ の範囲でドーピングされたシリコン単結晶の製造方法であって、前記単結晶が $1150^\circ\text{C} \sim 1020^\circ\text{C}$ である温度範囲での冷却速度を 2.7°C/min 以上とし、次いで $1000^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ である温度範囲での冷却速度を 1.2°C/min 以下とすることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項 3】

チョクラルスキー法によって窒素が $5 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3 \sim 1 \times 10^{16} \text{atoms/cm}^3$ の範囲でドーピングされたシリコン単結晶の製造方法であって、前記単結晶が $1150^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ である温度範囲での冷却速度を 6.5°C/min 以上とすることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の方法によって製造されたシリコン単結晶から切り出されたシリコンウェーハの表面上に、エピタキシャル層を成長させることを特徴とするエピタキシャルウェーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の集積回路素子に使用されるシリコン単結晶の製造方法、およびその方法で製造されたシリコン単結晶からエピタキシャルウェーハを製造す

る方法に関する。さらに詳しくは、窒素ドーピングされたシリコン単結晶から得られたウェーハにエピタキシャル層を成長させる際に、エピタキシャル層中に発生する積層欠陥や転位等の欠陥（以下、「エピタキシャル欠陥」という）の発生が少なく、同時に優れたゲッタリング作用を発揮するエピタキシャルウェーハの製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来技術】

近年、シリコン半導体デバイスの集積高密度化は、急速に進展しており、デバイスを形成するシリコンウェーハの品質に関する要求は厳しくなっている。例えば、ウェーハ上でデバイスが形成される、いわゆる「デバイス活性領域」において、転位等の結晶欠陥や金属系不純物はリーク電流の増大やキャリアのライフタイム低下原因となることから、高集積化で形成される回路が微細になるにともない、一層厳しく制限される。

【 0 0 0 3 】

従来から、半導体デバイス用として、チョクラスキー法（以下、「CZ法」という）によって製造されたシリコン単結晶から切り出されたウェーハが用いられている。このウェーハには、通常、 10^{18} atoms/cm³程度の過飽和な酸素が含まれている。この酸素はデバイス形成時の熱履歴によって、酸素析出物を形成し、転位や積層欠陥などの結晶欠陥を形成する。しかし、デバイスの製造過程で、フィールド酸化膜のLOCOS (local oxidation of silicon) による形成やウエル拡散層の形成時に、1100℃程度で数時間保持されるため、ウェーハ表面近傍では酸素の外方拡散によって、厚さ数十μm前後の結晶欠陥のない、いわゆるDZ層 (denuded zone) が形成される。このDZ層がデバイス活性領域となるので、結晶欠陥の発生が自然に抑制されていた。

【 0 0 0 4 】

ところが、半導体デバイスの微細化にともない、ウエル形成に高エネルギーイオン注入が採用され、デバイスプロセスが1000℃以下の低温で行われるようになると、上記酸素外方拡散が十分に起こらず表面近傍でDZ層が十分に形成されなくなる。このためウェーハの低酸素化が行われてきたが、結晶欠陥の発生を完全

に抑制することは困難であった。

【0005】

このようなことから、結晶欠陥をほぼ完全に含まないエピタキシャル層をウェーハ上に成長させたエピタキシャルウェーハが開発され、高集積化デバイスに多く用いられるようになっていく。しかし、結晶の完全性が高いエピタキシャルウェーハを用いても、その後のデバイス工程におけるエピタキシャル層の金属不純物汚染によって、デバイス特性が悪化することになる。

【0006】

このような金属系元素の不純物による汚染は、集積が高密度化するほどプロセスも複雑になって、その機会が増加し影響も大きくなっていく。汚染の排除は基本的にはプロセス環境および使用材料のクリーン化にあるが、デバイスプロセスにおいて完全になくすことは困難であり、その対処手段としてゲッタリング技術が必要になる。これは、汚染により侵入してきた不純物元素をデバイス活性領域外の場所（シンク）に捕獲し、無害化する手段である。

【0007】

ゲッタリング技術としては、デバイスプロセスの熱処理中に自然に誘起される酸素起因の酸素析出物を利用して不純物元素を捕獲する、イントリンシックゲッタリング（intrinsic gettering、以下、単に「IG」とする）と呼ばれるものがある。しかし、エピタキシャル工程で1050℃～1200℃の高温熱処理がウェーハに施されると、シリコン単結晶から切り出されたウェーハに内在する酸素析出核が縮小、消滅し、その後のデバイスプロセスにおいて、ウェーハ内にゲッタリング源となる酸素析出核を十分に誘起することが困難になる。このため、このゲッタリング技術を適用しても、プロセス全体にわたって金属不純物に対して十分なIG効果を望めないという問題が生じる。

【0008】

従来から、このような問題を解決するため、CZ法によって単結晶を育成する際に窒素をドーブし、エピタキシャル工程で施される高温熱処理によっても消失し難い酸素析出核をウェーハ内部に形成するシリコン単結晶の製造方法が提案されている（例えば、特開平11-189493号公報および特開2000-44389号公報等参

照)。

【0009】

提案された製造方法によれば、CZ法によって窒素をドーピングして育成することによって、結晶中の酸素析出核の熱的安定性を増加させ、エピタキシャル工程によっても酸素析出核が縮小、消滅しないシリコン単結晶が得られる。そして、この単結晶から切り出されたウェーハであれば、エピタキシャル工程後に残存した酸素析出核はデバイス工程の初期段階から酸素析出物を形成し、ゲッタリングのシンクとして有効に作用するため、デバイス工程の初期段階からIG効果が期待できるとしている。

【0010】

しかしながら、その後の研究結果によれば、窒素を高濃度にドーピングした場合、例えば、窒素を $1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ 以上の濃度でドーピングすると、エピタキシャル工程での高温熱処理でも消失しない熱的に安定した酸素析出核は、ウェーハ内部およびウェーハ表面近傍においても形成される。このため、エピタキシャル工程において、ウェーハ表面近傍に形成された熱的に安定な酸素析出核を起点として、エピタキシャル層に積層欠陥や転位等が発生し、エピタキシャル欠陥を誘起し易くなるという問題があることが判明した。このエピタキシャル欠陥は、デバイスリーク電流の増大や、酸化膜耐圧の劣化等を引き起こすことになる。

【0011】

一方、窒素を低濃度にドーピングした場合、例えば、窒素を $5 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3$ 以下の濃度でドーピングすると、エピタキシャル欠陥発生という問題は見られないものの、窒素添加による酸素析出核の熱安定性を増加させるという効果が低いため、エピタキシャル工程での高温熱処理によりウェーハ内部の酸素析出核までもが消滅してしまい、その後、デバイス工程での高温熱処理を受けても余り酸素析出物が形成されず、IG効果が低いという問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した窒素ドーピングにともなうエピタキシャル欠陥に関する問題に鑑みてなされたものであり、窒素をドーピングして育成されたシリコン単結晶から作

製されたエピタキシャルウェーハであっても、エピタキシャル欠陥の発生が抑制されると同時に、デバイス工程での高温熱処理において十分に酸素析出物が形成されるシリコン単結晶の製造方法およびエピタキシャルウェーハの製造方法を提供することを目的としている。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、CZ法で窒素をドーブした単結晶中に形成された酸素析出核の熱安定性に及ぼす結晶熱履歴の影響を調査するために、直径6”のシリコン単結晶を用いて、途中過程での引上げ速度の変更実験を行った。

【 0 0 1 4 】

具体的な実験の方法としては、引上げ速度が0.7mm/minで長さ500mmまで直胴部を育成し、長さ500mmの時点で引上げ速度を減速して0.2mm/minに、または増速して1.2mm/minに変化させて、長さ550mmまで育成する。その後は、再び、引上げ速度を0.7mm/minに戻して、そのまま850mmまで育成した後、テール絞りを行って引上を終了する。このとき、単結晶にドーブされた窒素濃度は、 1×10^{13} atoms/cm³とした。

【 0 0 1 5 】

このようにして育成された単結晶は、引上げ速度の変更にともなって、引上げ速度を減速した場合には、減速開始時の温度から低温側へ100℃前後の温度範囲で徐冷され、一方、引上げ速度を増速した場合には、減速開始時の温度から低温側へ100℃前後の温度範囲で急冷されることになる。引上げ後に、単結晶のうち1400～800℃の温度範囲で冷却された部位からサンプルを切り出して、高温熱処理として1100℃×16hrの処理を行い、熱処理誘起欠陥の個数を測定して、酸素析出物密度を測定し、CZ引上げで形成された酸素析出物の熱安定性について調査した。

【 0 0 1 6 】

図1は、CZ法による途中過程での引上げ速度の変更実験による熱処理誘起欠陥の個数と引上げ速度変更開始時の温度との関係を示す図である。図1の結果から、1150℃～1020℃の温度範囲を急冷することによって、熱処理誘起欠陥の個数

が増加し、酸素析出物の密度が増大することが分かる。また、1000℃～850℃の温度範囲を徐冷することによっても、酸素析出物の密度が安定して増大していることが分かる。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明者らは、窒素ドーピングによる単結晶の育成時に形成する空孔型欠陥である空洞、および酸素析出核が形成する温度範囲を調査するため、CZ法による切り離し急冷実験を行った。具体的には、単結晶の直胴部を所定長さ形成した後、引上げを所定時間停止し、その後、単結晶を融液から切り離して、単結晶の欠陥密度を測定する実験方法である（必要なれば、特開平10-236897号公報参照）。

【 0 0 1 8 】

上記の実験では、結晶育成時の欠陥形成温度を顕著にするため、窒素を $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の濃度でドーピングして、直径6" シリコン単結晶を育成する。実験条件は、引上げ速度1.0mm/minで直胴部を育成中に5Hr結晶育成を止めて、次いで固液界面から切り離した後、単結晶を引上げ方向に縦割り加工して、空洞欠陥の発生密度を測定することとしている。そして、空洞欠陥の検出には、バイオラッド社製の欠陥検出装置OPP (Optical Precipitate Profiler) を用いてその密度を評価した。

【 0 0 1 9 】

図2は、CZ法による切り離し急冷実験によるOPP欠陥密度と結晶切り離し時の温度との関係を示す図である。図2の結果から、空洞欠陥が形成し易い温度範囲は1100℃～1020℃であることが分かる。従来、窒素を添加しない場合には、空洞欠陥が形成する温度域は、1100℃～1070℃であることが報告されていた (H. Nishikawa, T. Tanaka, Y. Yanase, M. Hourai, M. Sanno and H. Tsuya, Jpn. J. Appl. Phys. Vol36 (1997) p6595)。しかし、上記の結果から、窒素をドーピングすることで欠陥形成の温度域が約50℃低温側に広がることが明らかとなる。すなわち、窒素を添加することによって、空孔の拡散が抑制され、1070℃以下でも空孔の過飽和度が高く空洞欠陥を形成したことを示している。

【 0 0 2 0 】

次に、酸素析出核の形成温度を明らかにするため、切り離し急冷実験による試料を1050℃で4 hrの等温熱処理後に、エッチングしてその密度を測定した。

【0021】

図3は、CZ法による切り離し急冷実験によるエッチピット密度と結晶切り離し時の温度との関係を示す図である。図3の結果から、切り離し時の温度が1050℃以下でエッチピットが観察されることが分かる。特に、切り離し時の温度が1050℃～800℃の範囲で顕著である。これは、結晶育成時の冷却過程において、安定な酸素析出核は1050℃以下の温度範囲で形成されていることを示している。

【0022】

従来、窒素を添加しない結晶では、酸素析出核の形成が観察されるのは切り離し時の温度が900℃以下の温度範囲であるとされていたが、上記の結果から、窒素を添加することによって、酸素析出核の形成する温度範囲が高温化したことが分かる。これは、窒素添加の影響で残留空孔が増大して、酸素析出核が形成する自由エネルギーが低下し、従来より高温の温度領域で酸素析出核の形成が可能になったからである。

【0023】

本発明は、上述したCZ法による引上げ速度変更実験および切り離し急冷実験によって得られた知見に基づいて完成されたものであり、特に、ドーピングする窒素濃度に応じて、エピタキシャル欠陥が発生せず、酸素析出物密度に優れた単結晶を製造するための適正な冷却速度が存在することを知見し、本発明を完成させたものである。

【0024】

請求項1に記載されるシリコン単結晶の製造方法は、CZ法によって窒素が $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ の範囲でドーピングされたシリコン単結晶の製造方法であって、単結晶が1150℃～1020℃である温度範囲で冷却速度を2.7℃/min以上とすることを特徴としている（以下、「第1の方法」という）。

【0025】

第1の方法において、ドーピングする窒素濃度の範囲を $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ と限定するのは、 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3$ よりも濃度が低い場合には

、酸素析出核の熱安定性効果が低いために、エピタキシャル工程の高温熱処理によりウエーハ内部の酸素析出核まで消滅してしまうからであり、 $1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ よりも濃度が高い場合には、逆に酸素析出核の熱安定性効果が高すぎるために、エピタキシャル工程の高温熱処理を受けてもウエーハ表面近傍に存在する熱安定性の高い酸素析出核が消滅せず、エピタキシャル欠陥を発生させてしまうからである。

【 0 0 2 6 】

冷却する温度範囲を $1150^{\circ}\text{C} \sim 1020^{\circ}\text{C}$ と限定するのは、前記図 1 の結果から明らかのように、この温度範囲を急冷することによって、熱処理誘起欠陥の個数が増加し、酸素析出物の密度が増大することができるからである。さらに、冷却速度を 2.7°C/min 以上の急冷と規定しているのは、上述の引上げ速度変更試験で確保される冷却速度であり、十分な冷却効果が発揮されることを確認している。

【 0 0 2 7 】

すなわち、第 1 の方法では、窒素濃度の範囲を $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ と比較的低濃度にするすることで、熱的に安定な酸素析出核の形成を抑制し、一方で単結晶が $1150^{\circ}\text{C} \sim 1020^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で急冷することによって、固液界面で取り込まれた空孔の凝集を阻止して残留空孔の濃度を高く保つことにより、酸素析出核の形成をより高温側で開始させて、酸素析出核の成長を図るものである。これによりエピタキシャル欠陥の発生を防止し、エピタキシャル成長後の熱処理においても十分に酸素析出物を形成することができる。

【 0 0 2 8 】

請求項 2 に記載されるシリコン単結晶の製造方法は、CZ 法によって窒素が $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ の範囲でドーピングされたシリコン単結晶の製造方法であって、単結晶が $1150^{\circ}\text{C} \sim 1020^{\circ}\text{C}$ である温度範囲での冷却速度を 2.7°C/min 以上とし、次いで $1000^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での冷却速度を 1.2°C/min 以下とすることを特徴としている（以下、「第 2 の方法」という）。

【 0 0 2 9 】

第 2 の方法は、 $1000^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での冷却速度を 1.2°C/min 以下にする規定を除いては、第 1 の方法と同じである。ここで、 $1000^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度範

図で徐冷することとしているのは、前記図1の結果から明らかなように、この温度範囲を徐冷することによっても、酸素析出核の成長が促進されるからであり、これにより比較的サイズの大きな酸素析出核を形成することができる。

【0030】

限定された温度範囲での冷却速度を $1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下の徐冷と規定しているのは、上述の引上げ速度変更試験に基づくものであり、十分な酸素析出核の成長が図れるからである。

【0031】

請求項3に記載されるシリコン単結晶の製造方法は、CZ法によって窒素が $5 \times 10^{13} \text{ atoms}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{16} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ の範囲でドーブされたシリコン単結晶の製造方法であって、単結晶が $1150^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での冷却速度を $6.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上とすることを特徴とする（以下、「第3の方法」という）。

【0032】

エピタキシャル欠陥の発生を防止する観点からは、窒素濃度を低く設定することが有効であることは上述の通りであるが、窒素濃度を高くすることはウエーハ内部の酸素析出核が熱的に安定化し、高温熱処理によりその消滅が抑制されて、酸素析出物密度の増大に寄与することから、これを利用することは有効である。

【0033】

このため、本発明者は熱的に安定な酸素析出核であっても、そのサイズが大きくなければ、エピタキシャル成長の高温熱処理によってウエーハ表面近傍の酸素析出核は消滅すると考え、第3の方法を発明するに至った。

【0034】

第3の方法では、まずドーブする窒素濃度の範囲を $5 \times 10^{13} \text{ atoms}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{16} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ と比較的高濃度にすることによって、熱的に安定な酸素析出核の形成を図っている。そして、 $1150^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を $6.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上で急冷することによって、空洞欠陥が形成する温度範囲（前記図2参照）と酸素析出核が成長する温度範囲（前記図3参照）に相当する $1150^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を出来るだけ急冷することで、エピタキシャル欠陥の発生原因と推定される空洞欠陥の形成および熱的に安定な酸素析出核の成長それぞれについて、その抑制を

図っている。

【 0 0 3 5 】

第 3 の方法でドーピングする窒素濃度の上限を $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下としているのは、これを超えると単結晶育成時に結晶軸切れ発生による単結晶の有転位化が多発し、製品歩留まりが大きく低下してしまうからである。また、冷却速度を 6.5°C/min 以上の急冷と規定しているのは、これより低いと、ドーピングする窒素濃度が高いために空孔の凝縮を抑制する効果が小さく、酸素析出核の成長を抑制する効果が低いことから、熱的に安定なサイズの大きな酸素析出核が形成されてしまうからである。

【 0 0 3 6 】

請求項 4 に記載されるエピタキシャルウェーハの製造方法では、第 1 ～ 第 3 の方法で得られたシリコン単結晶から切り出されたシリコンウェーハの表面上に、エピタキシャル層を成長させることを特徴とする。

【 0 0 3 7 】

優れた I G 効果を発揮するとともに、エピタキシャル欠陥の発生が少ないエピタキシャルウェーハを製造することができる。言い換えると、デバイス活性領域に欠陥がない高品質のエピタキシャルウェーハを製造することができる。

【 0 0 3 8 】

【発明の実施の形態】

本発明では、十分な I G 効果を得るために必要な酸素析出量を確保するため、育成する単結晶中の酸素濃度を $4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM'79) 以上にすることが望ましい。前述の通り、CZ 法によって製造されたシリコン単結晶には、通常、 $10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 程度の過飽和な酸素が含まれているが、含有される酸素濃度が不足すると、ウェーハ強度が著しく低下したり、十分な I G 効果が発揮できなくなるからである。

【 0 0 3 9 】

本発明で採用するドーピングの方法は、所要濃度の窒素をドーピングできるのであれば、どのような方法でもよく、例えば、原料中または融液中への窒化物の混合、窒素を添加したフローティングゾーン法 (FZ 法) によるシリコン結晶や表面に窒

化珪素膜を形成させたウェーハの原料への混合、炉内への窒素あるいは窒素化合物ガスを流しながらの単結晶育成、溶融前の高温にて多結晶シリコンへの窒素あるいは窒素化合物ガスの吹き付け、窒化物製るつぼの使用等があげられる。

【 0 0 4 0 】

本発明で製造されるエピタキシャルウェーハは、第 1 ～ 第 3 の方法で窒素ドーピングされ、熱履歴が制御されたシリコン単結晶をスライスし、表面を研磨、洗浄後にエピタキシャル層が形成される。エピタキシャル層を成長させる際には、上述の単結晶を切り出したウェーハ表面に、気相成長法の熱分解法など、結晶欠陥のないエピタキシャル層の形成方法であればどのような方法でも適用することができる。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

本発明の第 1 ～ 第 3 の方法の効果を確認するため、下記の実施例 1 ～ 3 に基づいて確認試験を実施した。ただし、本発明の内容は、これらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

図 4 は、実施例で用いた CZ 法によるシリコン単結晶の製造装置の概略構成を説明する図である。装置の中心位置に坩堝 1 が配され、石英製容器 1a とこの外側に嵌合された黒鉛製容器 1b とから構成されている。坩堝 1 の外周には、加熱ヒーター 2 が同心円筒状に配設され、坩堝 1 内にはこの加熱ヒーターにより溶融された融液 3 が収容されている。坩堝 1 の上方には、引上げ軸 4 が種結晶 5 を装着して、回転、および昇降可能に垂設され、種結晶 5 の下端から単結晶 6 を成長させていく。そして、育成される単結晶 6 を囲繞して熱シールド材 7 が配置される。

【 0 0 4 3 】

第 2 の方法では、第 1 の方法に加え 1000℃ ～ 850℃ の温度範囲で徐冷することとしている。第 2 の方法を図 4 に示す製造装置を用いて実施するには、種々の方法がある。例えば、熱シールド材 7 を最適化することによっても可能になる。図 5 に示すように、熱シールド材 7 の断熱材を部分的に薄くすることによって、加熱ヒーター 2 からの熱輻射量を増加させ、シリコン単結晶が 1000℃ ～ 850℃ の温

度範囲で徐冷することができる。

(実施例 1)

実施例 1 では、第 1 の方法の効果を確認するため、前記図 4 に示す製造装置を用いて、8 インチ、p 型 (100) のシリコン単結晶 (初期酸素濃度: 1×10^{18} atoms/cm³ (ASTM' 79)) を製造した。引上げ時の 1150℃～1020℃ の温度範囲の冷却は、引上げ速度を 0.7mm/min～2.0mm/min の範囲で制御し、ドーピングする窒素濃度も変化させて単結晶を製造した。このときの窒素濃度および冷却速度を表 1 に示す。

【0044】

製造された単結晶からウェーハを切り出して、表面研磨、洗浄後に、堆積温度が 1150℃ の条件でエピタキシャル層を成長させ、エピタキシャル欠陥密度を市販の表面欠陥測定装置で測定した。次に、これらのウェーハを 1000℃ で 16 時間で熱処理し、ウェーハを劈開してライトエッチング液で 5 分間の選択エッチングを行って、光学顕微鏡にてエッチングピット密度をカウントして、ウェーハ中に形成された熱処理誘起の欠陥密度を測定した。これらの測定結果を表 1 に示す。

【0045】

【表 1】

表 1

サンプル	窒素濃度 (atoms/cm ³)	1150℃～1020℃ 範囲の冷却速度 (℃/min)	熱処理誘起 欠陥の密度 (/cm ²)	エピタキシャル 欠陥密度 (個/cm ²)
サンプル 1	1.3×10^{14}	*2.81	8.7×10^4	1.85
サンプル 2	4×10^{12}	*1.98	2.1×10^3	0.04
サンプル 3	4×10^{12}	2.88	8.5×10^3	0.03
サンプル 4	4×10^{12}	4.30	3.8×10^4	0.04
サンプル 5	5×10^{13}	*1.85	6.5×10^3	0.06
サンプル 6	5×10^{13}	2.92	2.7×10^4	0.05
サンプル 7	5×10^{13}	4.42	6.2×10^4	0.05

注) 表中で*を付したものは、本発明で規定する範囲外であることを示す。

サンプル 1 は、1150℃～1020℃ の温度範囲での冷却速度が 2.5℃/min 以上で急冷され、窒素濃度が 1.3×10^{14} atoms/cm³ と高濃度にドーピングされているため、熱

処理誘起欠陥は $8.7 \times 10^4 / \text{cm}^2$ と高密度で観察された。これは高濃度の窒素添加によって、酸素析出核の熱安定性が著しく向上したためであるが、同時にエピタキシャル欠陥の密度も著しく増加している。したがって、窒素濃度が $1 \times 10^{14} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ を超えてドーピングすることは、第 1 の方法においてエピタキシャル欠陥の増加を来すので望ましくないことが分かる。

【 0 0 4 6 】

サンプル 2、5 は、窒素濃度が $1 \times 10^{14} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以下になるようにドーピングして、 $1150^\circ\text{C} \sim 1020^\circ\text{C}$ の温度範囲での冷却速度が $2.5^\circ\text{C} / \text{min}$ 以下と規定外であったため、熱処理誘起欠陥は $6.5 \times 10^3 / \text{cm}^2$ 以下と低密度であった。また、エピタキシャル欠陥の密度も低い値であった。

【 0 0 4 7 】

一方、サンプル 3、4、6、7 は、いずれも $1150^\circ\text{C} \sim 1020^\circ\text{C}$ の温度範囲で $2.7^\circ\text{C} / \text{min}$ 以上で急冷されているので、熱処理誘起欠陥の密度を増大させ、エピタキシャル欠陥の密度を低減させることができた。本発明で規定通りの冷却を実施することによって、固液界面において取り込まれた空孔の凝集を抑制し、残留空孔濃度を高くすることによって酸素析出核の成長を促進させることができる。

(実施例 2)

実施例 2 では、第 2 の方法の効果を確認するため、図 5 に示す熱シールド材を使用した単結晶製造装置を用いて、実施例 1 と同じ 8 インチ、p 型 (100) のシリコン単結晶を製造した。引上げ時には $1150^\circ\text{C} \sim 1020^\circ\text{C}$ の温度範囲の冷却速度を $2.7^\circ\text{C} / \text{min}$ 以上になり、さらに $1000^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ の温度範囲の冷却速度が $1.2^\circ\text{C} / \text{min}$ 以下になるように、引上げ速度を $1.3 \text{ mm} / \text{min}$ で制御した。また、ドーピングする窒素濃度も変化させて単結晶を製造した。このときの窒素濃度および冷却速度を表 2 に示す。

【 0 0 4 8 】

製造された単結晶からウェーハを切り出して、表面研磨、洗浄後に、堆積温度が 1150°C の条件でエピタキシャル層を成長させ、実施例 1 と同様に、エピタキシャル欠陥密度を測定するとともに、ウェーハ中に形成された熱処理誘起の欠陥密度を測定した。これらの測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 9 】

【表 2】

表 2

サンプル	窒素濃度 (atoms/cm ³)	1150℃～1020℃ 範囲の冷却速度 (℃/min)	1000℃～850℃ 範囲の冷却速度 (℃/min)	熱処理誘起 欠陥の密度 (/cm ²)	エピタキシャル 欠陥密度 (個/cm ²)
サンプル 8	6×10^{12}	2.81	1.01	1.2×10^4	0.04
サンプル 9	4×10^{13}	2.85	1.06	5.6×10^4	0.05
サンプル 10	5×10^{12}	2.88	*3.6	7.5×10^3	0.03
サンプル 11	4×10^{13}	2.85	*3.5	2.4×10^4	0.04

注) 表中で*を付したものは、本発明で規定する範囲外であることを示す。

サンプル 8～11は全て、第 1 の方法の冷却条件を満足するため、エピタキシャル欠陥密度が低く、熱処理誘起欠陥の密度もそれなりに高い結果が得られていることがわかる。

【 0 0 5 0 】

サンプル 8、9 は、更に第 2 の方法で規定する 1000℃～850℃ の温度範囲の冷却速度が 1.2℃/min 以下の徐冷条件を満足するため、エピタキシャル欠陥の密度は低いままで、低窒素濃度であるサンプル 8 においても、熱処理誘起欠陥の密度は $1.2 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以上と高い値が確保されている。

【 0 0 5 1 】

サンプル 10、11 は、第 2 の方法の冷却条件を満足しないときの結果であるが、1000℃～850℃ の温度範囲の冷却速度が異なる以外は、ほぼ同条件であるサンプル 9 とサンプル 11 を比較した場合、第 2 の方法の徐冷条件を満足するサンプル 9 において、約 2 倍の熱処理誘起欠陥密度が得られていることがわかる。

【 0 0 5 2 】

サンプル 8、9 のように、1150℃～1020℃ の温度範囲を急冷して早く通過させることで、固液界面で取り込まれた空孔の凝集を抑制し、残留空孔濃度を高くして酸素析出核の形成をより高温側から開始させて、酸素析出核の成長が促進される。_ 加えて 1000℃～850℃ の温度範囲を徐冷することによって、さらに酸素析出核を成長させることができる。

(実施例 3)

実施例 3 では、第 3 の方法の効果を確認するため、6 インチ、p 型 (100) のシリコン単結晶 (初期酸素濃度: $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM' 79)) を製造した。引上げ時に $1150^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲の冷却速度は、引上げ速度を 1.2 mm/min または 1.9 mm/min の 2 条件で変化させて制御して単結晶を製造した。単結晶にドーピングする窒素は、 $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ と高濃度とした。このときの条件を表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

製造された単結晶からウェーハを切り出して、表面研磨、洗浄後に、堆積温度が 1150°C の条件でエピタキシャル層を成長させ、実施例 1 と同様に、エピタキシャル欠陥密度を測定するとともに、ウェーハ中に形成された熱処理誘起の欠陥密度を測定した。これらの測定結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 3】

表 3

サンプル	窒素濃度 (atoms/cm ³)	1150℃～800℃ 間の冷却速度 (℃/min)	熱処理誘起 欠陥の密度 (/cm ²)	エピタキシャル 欠陥密度 (個/cm ²)
サンプル12	5×10^{14}	*4.1	4.8×10^5	2.5
サンプル13	5×10^{14}	6.8	2.0×10^5	0.04
サンプル14	2×10^{15}	*4.1	1.2×10^5	3.8
サンプル15	2×10^{15}	6.9	3.8×10^5	0.12

注) 表中で*を付したものは、本発明で規定する範囲外であることを示す。

サンプル12、14では、 1150°C から 800°C の温度範囲での冷却速度は 4.1°C/min であり、第 3 の方法で規定する条件と異なるため、窒素濃度 $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ のサンプル12で、熱処理誘起欠陥の密度は $4.8 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以上観察されたが、エピタキシャル欠陥の密度も著しく高いものとなった。

【 0 0 5 5 】

一方、サンプル13、15は、第 3 の方法で規定する条件で冷却したことから、窒素濃度 $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ のサンプル13で、熱処理誘起欠陥の密度は $2.0 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以上観察され、同時にエピタキシャル欠陥の密度も十分に低く、デバイス活

性領域に欠陥がない高品質のエピタキシャルウェーハを得ることができる。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

本発明のシリコン単結晶およびエピタキシャルウェーハの製造方法によれば、窒素をドーブして製造されたシリコン単結晶から作製されたウェーハであっても、エピタキシャル欠陥の密度を低くして、同時に優れた I G 能力を発揮する半導体デバイス用のシリコン単結晶を得ることができる。すなわち、このシリコン単結晶から切り出したウェーハを用いると、デバイス活性領域に欠陥がない高品質のエピタキシャルウェーハを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

C Z 法による途中過程での引上げ速度の変更実験による熱処理誘起欠陥の個数と引上げ速度変更開始時の温度との関係を示す図である。

【図 2】

C Z 法による切り離し急冷実験による O P P 欠陥密度と結晶切り離し時の温度との関係を示す図である。

【図 3】

C Z 法による切り離し急冷実験によるエッチピット密度と結晶切り離し時の温度との関係を示す図である。

【図 4】

実施例で用いた C Z 法によるシリコン単結晶の製造装置の概略構成を説明する図である。

【図 5】

最適化された熱シールド材の形状例を示す図である。

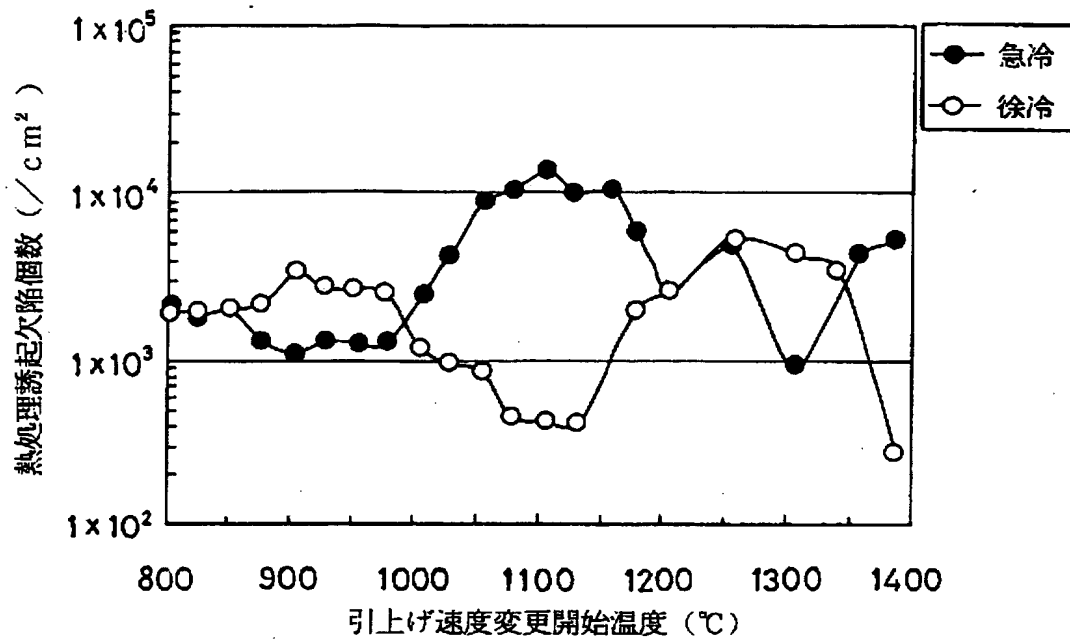
【符号の説明】

- 1 : 坩堝、 1a : 石英製容器
1b : 黒鉛製容器、 2 : 加熱ヒーター
3 : 融液、 4 : 引上げ軸
5 : 種結晶、 6 : 単結晶

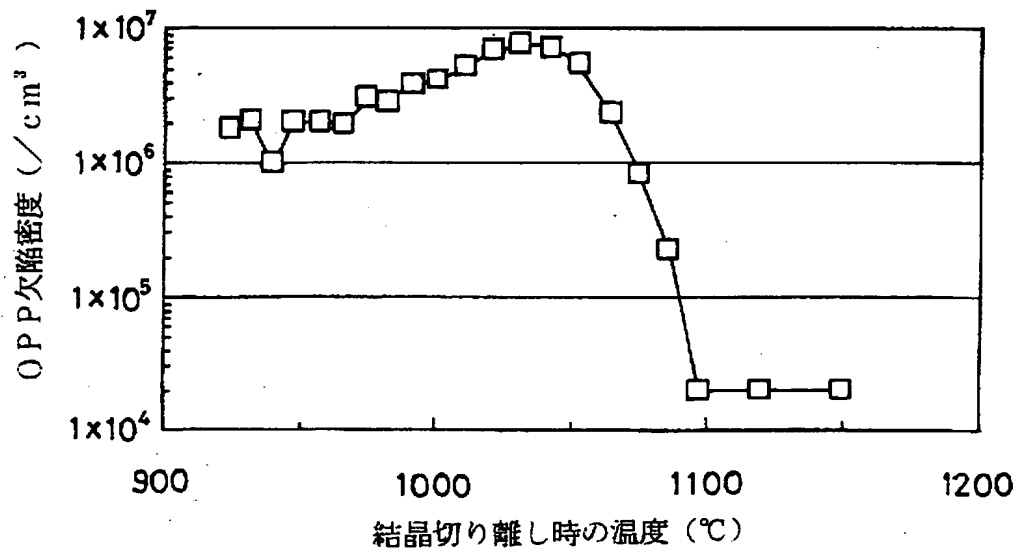
7 : 熱シールド材

【書類名】 図面

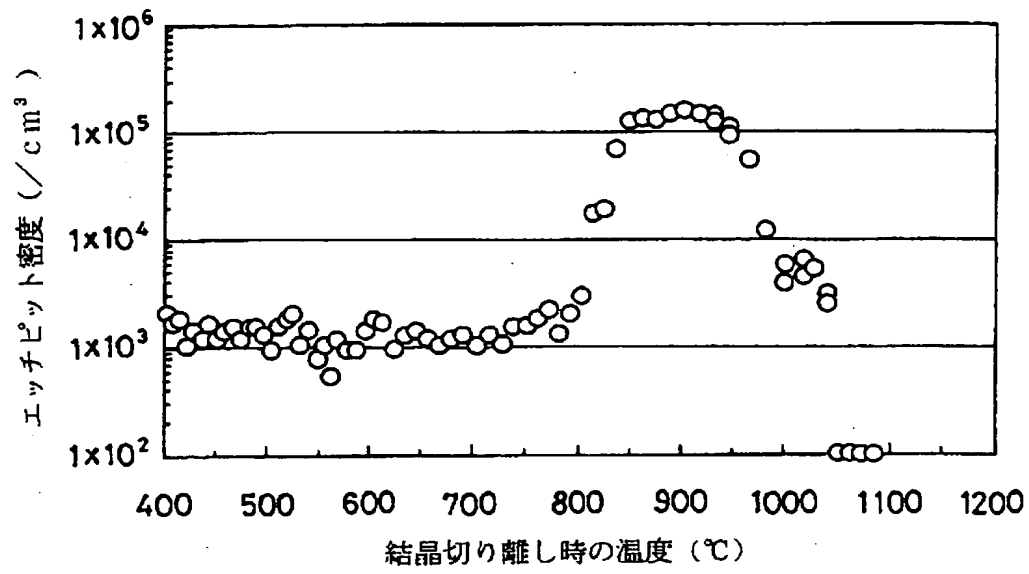
【図 1】



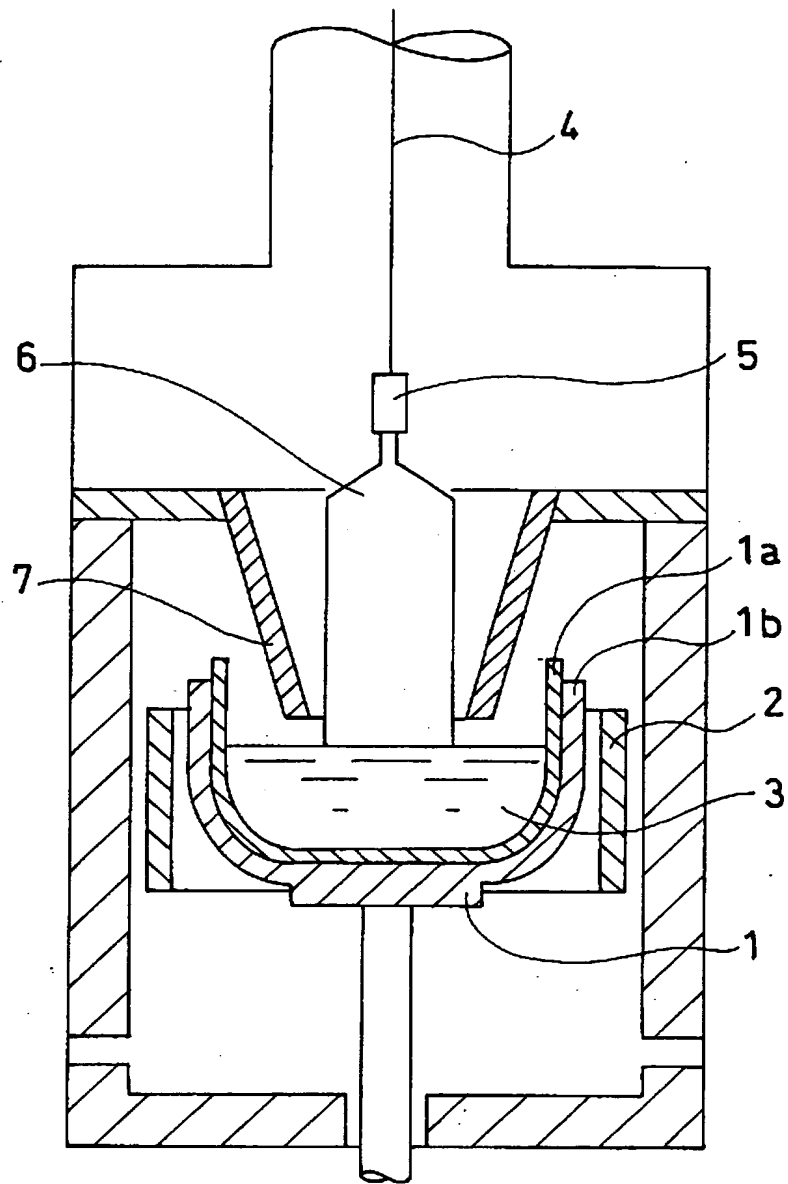
【図 2】



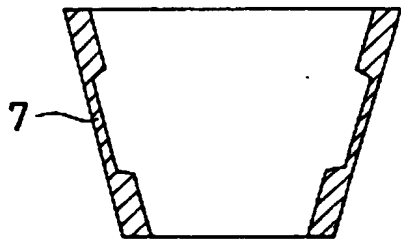
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エピタキシャル欠陥密度を低減し、優れた I G 効果を発揮するエピタキシャルウェーハを製造することができる。

【解決手段】

(1) C Z 法で窒素を $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3 \sim 1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲でドーブし、 $1150^\circ\text{C} \sim 1020^\circ\text{C}$ での冷却速度を 2.7°C/min 以上とし、または、さらに $1000^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ での冷却速度を 1.2°C/min 以下とすることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

(2) C Z 法で窒素を $5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3 \sim 1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲でドーブし、 $1150^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ での冷却速度を 6.5°C/min 以上とすることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

(3) 上記(1)、(2)の方法によって製造されたシリコン単結晶から切り出されたシリコンウェーハの表面上に、エピタキシャル層を成長させることを特徴とするエピタキシャルウェーハの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-188176
受付番号	50000784206
書類名	特許願
担当官	仲村 百合子 1730
作成日	平成12年 6月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月22日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002118
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友金属工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100103481
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東難波町5丁目17番23号 住友 生命尼崎ビル 穂上特許事務所
【氏名又は名称】	森 道雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100083585
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東難波町5丁目17番23号 住友 生命尼崎ビル 穂上特許事務所
【氏名又は名称】	穂上 照忠

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002118]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友金属工業株式会社